

γ線照射の絹フィブロインおよびナイロンの 性質におよぼす影響

坂口育三*・清水 周*・武田久米子*

Ikuzo SAKAGUCHI, Itaru SHIMIZU and Kumeko TAKEDA; Effects of Gamma Ray Radiations on the Properties of Silk Fibroin and Nylon.

(1957年9月20日受理)

国立遺伝学研究所、近藤宗平氏の御厚意により、放射性同位元素 Co^{60} のγ線を絹糸、ナイロン糸およびアミラン糸に照射し、これらの繊維の性質を調査する機会を得た。ただし得られた試料は少量でありγ線の照射区も4000Kr(レントゲン)区のみであるため、この結果より絹糸およびナイロン糸に対するγ線の影響を論ずるのは少しく早計であると思われるが、得られた結果を報告する。

試料および実験法

1. 供試材料：材料に供した絹糸は本学部製造の白色生糸を4本撚り合せ、生糸量に対し50倍量の蒸留水を加え、オートクレーブを用い120°Cにて30分間宛2回精練を行つた絹糸で、糸の繊度は54.1 denierのものである。また15匁付絹羽二重を同様に精練して用いた。ナイロン糸およびアミラン糸はともに東洋レーヨン株式会社生産のもので、ナイロン糸は測定の結果38.4 denierあり、単糸を10本合せたものであり、アミラン(6-aminocaproic acid)は古いものであるが27.5 denierあり、単糸を12本合せ弱い撚りをかけたものである。

2. γ線の照射：三島市国立遺伝学研究所のγ線照射装置により照射を行つた。この装置には放射性同位元素 Co^{60} が50 curies収容されており、 Co^{60} と試料との距離を5~7cmに保ち、空気中にて、1日あたり250Krを16日間あて、合計4000Krの照射を行つた、得られた試料は絹糸約1.5g、ナイロン糸約2g、アミラン糸約0.5g、15匁付絹羽二重約15cm平方であつた。

3. 強力伸度の測定：Schopper's Testerにより室温18~20°C、関係湿度45~50%にて行い、測定にはいずれも糸50本宛を用い、その平均値に信頼係数95%の信頼

限界を附して示した。

4. 溶液粘度の測定：絹フィブロイン溶液の粘度測定は成田¹⁾氏の方法にならひ、これを少し変えて行つた。すなわち絹フィブロイン溶液の調製は次のようにした。Ethylenediamine monohydrate 5.2gに $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 4gを溶かし、水を加えて50ccとなし、Cu-ethylenediamine(Cu-En)液を調製し、このCu-En液20ccに、あらかじめ試料をそれぞれ0.12g、0.25g、0.5g宛とり、これをAbderhaldenの乾燥器にて、乾燥剤に P_2O_5 、乾燥浴にトルエンを用い、107°Cで乾燥、精秤したものを攪拌溶解する、正確に3分間溶解した後、42.5ccの1規定酢酸液を加えて中和し、遠心分離し上澄液を粘度の測定に供した。

ナイロン溶液の調製は試料をそれぞれ0.092g、0.185g、0.375gとり、これを絹の場合と同様に乾燥、精秤し80%の蟻酸50ccにそれぞれ攪拌溶解し、3分後、遠心分離し上澄液を粘度の測定に用いた。アミランは試料が少かつたので0.185g一区のみしか行ふことが出来なかつたが、ナイロンと同様に蟻酸に溶解した、ナイロンの蟻酸溶液は安定であり室温に1昼夜放置しても粘度にはほとんど変化が見られなかつた。

粘度の測定はOstwald粘度計を用い、30°Cの恒温槽中に保持し、15分後測定を行つた。

5. ナイロン、アミランの融点の測定：先端を封じた内径約1mmのガラス毛细管の先に試料の少量をつめサッカーにて引きながら他方をガスの焰にて封じ硫酸浴を用いて測定した。

6. 屈折率の測定：浸液法により、風乾状態の試料につき屈折率の測定を行つた、光源にはナトリウムランプを用いた。

7. 膨潤度の測定：試料の単繊維をスライドガラス上

* 信州大学繊維学部 繊維化学科天然繊維化学教室

に平行に張り、カバーガラスをかぶせ、顕微鏡の十字動載物機に載せ、繊維軸と直角の1方向にのみ、順次移動し、接眼マイクロメーターでその巾を計り、次にスライドガラスの側から、比重1.1407 (59.1%)の蟻酸を加え、繊維を室温(20~25°C)にて膨潤せしめ、10分後ふたたび各繊維の巾を測つた。すなわち出来る限り各繊維の膨潤前後の同じ場所を測定するようにつとめた。膨潤度は膨潤前後の巾の差をもとの巾で除し百分率で示した、絹繊維は150本、ナイロン、アミランはそれぞれ100本を測定し、棄却限界法により棄却限界を求め限界外のものを棄て去り、残りの値の平均値に信頼係数95%の信頼限界を付して示した。

8. アミノ酸窒素の定量：ニンヒドリン100mgとニンヒドリンをアスコルビン酸で還元して造つたヒドリダンチン15mgを新しく蒸留したエチルセロソルブ8ccに空気を吸入しないように注意して、ガラス棒で攪拌し溶解する。これにpH 5.1の4規定酢酸塩緩衝液2ccを加える。別に乾燥試験管に試料20~80mgを精秤し上記のニンヒドリン液を2cc宛に加え、沸騰水浴上で15分間熱し、50%メチルアルコールで完全に発色した色を抽出する。アルコール含有試料は減圧、あるいは加熱によつて、アルコールを完全に揮発せしめ、発色抽出操作を繰返えず、普通2~3回を必要とする、かくしてアルコール抽出液は一定容量に稀釈してロイシンの標準曲線に照合してアミノ基を算出する、比色に用いたフィルターは570m μ

である。

9. チロシンおよびトリプトファンの定量：チロシンの定量はFolin氏法により行つた。トリプトファンの定量はp-dimethylaminobenzaldehyde法を少しく改変して行つた、すなわち次のとおりである。

A 標準曲線の作製；2N H₂SO₄ 8ccと30mgのp-ジメチルアミノベンズアルデハイドを含む2N H₂SO₄ 1ccを10ccのメスフラスコにとり、25°Cに冷却し、これに50~150 γ のトリプトファンを溶解した液1ccを加え、よく振盪し、24時間遮光して放置する、これに0.05% NaNO₂ 0.2ccを少量ずつ加え、激しく混合する、呈色した青色を580~600m μ のフィルターを用いて比色し標準曲線を作る。

B 操作法；30~50mgの試料を精秤し、これにp-ジメチルアミノベンズアルデハイド30mgを加え、さらに27N H₂SO₄ 6ccを加え、攪拌して絹フィブロインを溶解する、溶解し終つたら水0.9ccを加え25°Cにて8時間放置し、NaNO₂ 0.2ccを加え発色せしめ比色定量し、前の曲線に照しトリプトファンの量を算出した。

実験結果および考察

1. γ 線の照射により強力伸度が如何に変るかを調べた結果はTable 1に示したとおりであつて絹糸、ナイロン糸、アミラン糸のいずれも強力、伸度がともに減少しナイロン糸の方が絹糸より減少率が大きかつた。さき

Table 1 Changes in the tensile strength and elongation of silk, nylon and amilan exposed to gamma rays.

Yarns	Strength			Elongation		
	unexposed g/denier	exposed g/denier	decrease ratio %	unexposed %	exposed %	decrease ratio %
Silk	4.84±0.10	4.17±0.31	13.2	14.68±0.32	11.41±0.74	22.3
Nylon	7.87±0.18	4.81±0.20	39.0	31.03±0.25	16.40±0.66	47.1
Amilan	6.84±0.14	4.15±0.12	39.3	23.23±0.96	15.18±0.62	34.6

Measured at room temp. 18~20°C, RH 45~50%.

に ROSA D. KIRBY⁶⁾らは羊毛に nuclear radiation (主として neutrons と gamma rays)を照射すると照射量が10¹⁶nvtを越えると強伸度の減少が顕著になり、アルカリ溶解度も急に増加することを述べ、R. A. O'CONNELL⁷⁾らはCo⁶⁰の γ 線を羊毛に照射した場合も、5

million REP以上照射すると損傷が明らかになることを述べている、また MC GRATH⁸⁾らが毛織物に γ 線を0.5~7.4×10⁹r照射した場合、強力が少しく増加する傾向のあることを報告しているのので γ 線の当て方と量の如何によつては、あるいは強力を増す点があるのかも知れな

いが、この実験では強力伸度の減少は顕著であつた。

2. 前実験で強力伸度の減少を見たので、これらの繊維の溶液の粘度にも変化があるものと考え、粘度を測定した結果は Fig. 1 および Fig. 2 である。すなわち γ 線

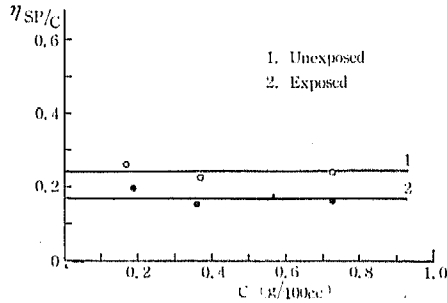


Fig. 1 Effect of gamma irradiation on Silk.
Solvent : Cu-ethylenediamine solution.

照射により、各繊維ともその溶液の粘度は低下し、ことにナイロン、アミランの粘度の低下が著しかつた。強力伸度の低下とあわせ考えると γ 線の照射により分子鎖の切断が起り、強力伸度の減少と粘度の低下を示したものと思われる。

3. γ 線照射によるナイロンおよびアミランの融点の変化を見た結果は Table 2 でありアミランは融点が高くなつたように見られるが、あまり明らかでなかつた。

4. 浸液法により、屈折率の変化を見た結果は Table 3 であるが、この結果からは対照区と γ 線照射区との間に有意の差は認められなかつた。

Table 3 Refractive indices of silk, nylon and amilan exposed to gamma rays.

Fiber	Refractive index "D.			
	Parallel ($n_{ }$)	Perpendicular (n_{\perp})	Double refraction ($n_{ } - n_{\perp}$)	
Silk	unexposed	1.5926	1.5410	0.0516
	exposed	1.5927	1.5416	0.0511
Nylon	unexposed	1.5755	1.5225	0.0530
	exposed	1.5764	1.5227	0.0537
Amilan	unexposed	1.5750	1.5231	0.0519
	exposed	1.5771	1.5236	0.0535

These indices were measured by the immersion method, at room temp. 19.5~20.8°C, RH 53~59%.

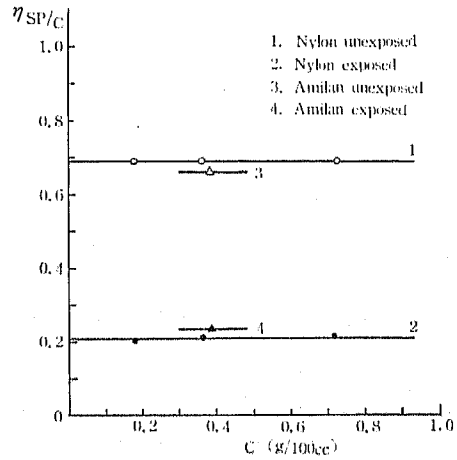


Fig. 2 Effect of gamma irradiation on nylon and amilan.
Solvent : Formic acid S.G. 1.1407

Table 2 Melting points of gamma irradiation on nylon and amilan.

Fiber	Melting point	
	not irradiated	irradiated
Nylon	219~222°C	211~215°C
Amilan	247~250	253~255

5. γ 線照射による繊維の膨潤度の変化を調べた結果は Table 4 に示すとおりであるが、この結果からは明らかな差異は認められなかつた。

Table 4 Swelling degrees of silk, nylon and amilan exposed to gamma rays.

Fiber	Width of fiber	Width of swelling fiber	Swelling degrees	
Silk	unexposed	11.77±0.156 μ	14.41±0.175 μ	22.42 %
	exposed	11.77±0.569	14.56±0.553	23.76
Nylon	unexposed	27.86±0.226	37.84±0.261	35.82
	exposed	27.28±0.254	37.21±0.372	36.40
Amilan	unexposed	21.53±0.057	25.06±0.022	15.93
	exposed	20.67±0.038	23.88±0.073	15.52

Swelling agent : Formic acid S.G. 1.1407 (56.1%), room temp. : 25~27°C.

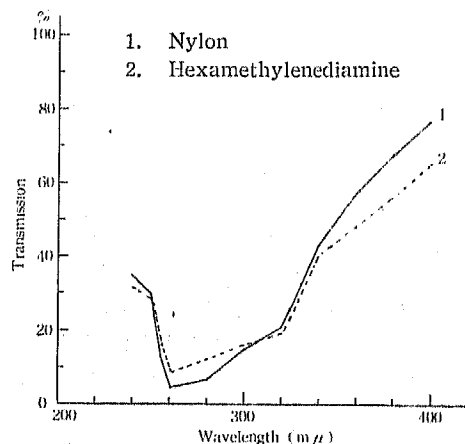
6. γ 線照射により絹はあたかも、紫外線による黄褐変現象のような、極軽微な赤褐色の着色が起つた、Beckman 型光電分光光度計を用い、 γ 線照射羽二重の反射測定を行い、I.C.I. (国際照明委員会) によつて定められた J E 表色系による 3 色系数に分析した結果を示すと Table 5 のとおりである。

Table 5 Trichromatic coefficient of the glossy silk cloth exposed to gamma rays

Glossy silk cloth	x	y	Y
Unexposed	0.313	0.320	57.41
Exposed	0.315	0.323	57.23

The reflectance was measured by Beckman's photoelectric spectrophotometer and these coefficients were determined by I. C. I. system of color-representation. Illuminous point : tungsten lamp. White standard plate : Barium sulfate.

またナイロン、アミランはともに γ 線の照射のみでは色相の変化は見られなかつたが、これを ABDERHALDEN の乾燥器にて 107°C にて乾燥した場合には、照射区は淡黄色に着色した、さらにこれらの繊維を 80% の蟻酸に溶解すると照射区の溶液は淡い赤黄色を呈した、この色調は hexamethylenediamine が空気中で潮解して着色する色調に似ていたので、 γ 線照射ナイロンと潮解着色した hexamethylenediamine とを、それぞれ 80% の蟻酸に溶解し、Beckman 型光電分光光度計を用い吸収曲線をとつた結果は Fig. 3 であつて、これらの吸収曲線はいずれも波長 260m μ の辺に最大吸収帯を示し、また波長 400~700 m μ に当る可視部の曲線は、とくに大きな吸収帯を示す部分がなく、二曲線ともやはり同様な型を示すことを知つた。

**Fig. 3** Absorption spectrum of nylon exposed to gamma rays and of hexamethylenediamine colored in the air.

These materials were dissolved in 80 % formic acid at room temperature and their solutions were measured.

7. γ 線照射により分子重合度の低下、着色現象などが現われたので、アミノ熊蹩素にも変化があることを想像し-NH₂を定量した結果は Table 6 である。この結

Table 6 Changes in amino nitrogen of silk fibroin and nylon caused by gamma irradiation.

	Silk fibroin NH ₂ mol/10 ⁵ g fibroin	Nylon NH ₂ mol/10 ⁵ g nylon
Not irradiated	4.23	1.98
Irradiated	4.90	trace

果によれば絹フィブロインは-NH₂が明かに増加している。さきに厚木勝基氏は絹フィブロインは紫外線照射によりアミノ基が増加することを述べている。

なお石鹼精練による絹フィブロイン中の-NH₂は普

通は約 $3\text{mol}/10^5\text{g}$ fibroin 程度であるが、この実験結果の値が少しく大きな値を示しているのは、おそらく供試材料をオートクレーブによる加圧精練を行つたためと考えられる。

つぎにナイロンの $-\text{NH}_2$ は絹の場合と異り γ 線照射により減少していることが判つた。このことに関しACHHAMMER¹⁰⁾らは紫外線によりナイロンはC-N結合が切断され、分子が小さくなることを述べ、FRED H. STEIGER¹¹⁾はナイロンに紫外線を照射すると、酸性染料の染着が減少し、塩基性染料の染着が増加する、これはアミン基が減少し、カルボキシル基が増加するためであると述べている。すなわち γ 線照射の場合もこれと同様の変化が起つたものと考えられる。

著者らは $-\text{NH}_2$ の減少はおそらく γ 線照射により生じた $-\text{NH}_2$ が酸化され $-\text{NO}_2$ に変化したものと想像し、 γ 線照射ナイロンの還元を次の方法により行つて見た、すなわち試料1gに対し無水アルコール50ccを加え、これに10% $\text{CaCl}_2 \cdot 0.2\text{cc}$ および重鉛末2gを懸垂し、2時間沸騰し還元した。この還元ナイロンの $-\text{NH}_2$ を測定した結果 $1.79\text{mol}/10^5\text{g}$ nylonを得た、この値はTable 6の無照射区のそれよりも少いが、これは恐らく還元が不完全なためであると想像される、いずれにせよ生成された $-\text{NO}_2$ がこの還元反応により $-\text{NH}_2$ に変化したものと解することが出来る。なおこの還元にさいし、分子が崩壊され、新しく $-\text{NH}_2$ が遊離する疑いがあるので、還元ナイロンの蟻酸溶液の粘度を測定した結果、 $\eta_{\text{SP}}/c=0.210$ を得、これを前実験の照射ナイロンの値 (Fig. 2 参照) $\eta_{\text{SP}}/c=0.206$ に比較すると、近似値を示し、還元処理により分子の切断が起らなかつたことを示している、この還元ナイロンの蟻酸溶液は無照射ナイロンと同様に著しい着色を見なかつた。

8. 絹フィブロイン中のチロシンおよびトリプトファン¹²⁾の定量を行つた結果はTable 7であり、チロシン量においては差が現われなかつたが、トリプトファンが増

加していることが判つた。これは γ 線によりフェニールアラニンのようなアミノ酸がインドール核をもつアミノ酸に変化したのではないかと想像される。なお絹フィブロイン中のトリプトファンは普通0.5%ぐらいであるがこの実験では表記のとおりである。

以上種々の実験の結果、この実験においては γ 線の照射により絹糸、ナイロン糸およびアミラン糸は損傷を受けることが判つた、そしてこの損傷は絹フィブロインにおいてはチロシンの減少は見なかつたが紫外線による損傷と似ているように思われる、 γ 線がいかなる機構により、これらの繊維を損傷するかは明らかでないが、 γ 線が繊維の糸状分子を切断するほか、この実験は試料を空气中で γ 線に当たつたので、空气中の酸素のイオン化に原因する酸化であるとか、その他の元素や水分などのイオン化に因る二次的作用も繊維の損傷をもたらす原因となつたものと想像される。

総 括

放射性同位元素 Co^{60} の γ 線を絹糸、ナイロン糸、アミラン糸にそれぞれ4000Kr(レントゲン) 宛照射し、これらの繊維につき、強力伸度、溶液粘度、ナイロン・アミランの融点、屈折率、膨潤度、絹羽二重の着色度、ナイロンの蟻酸溶液の吸収曲線、アミノ態窒素量、絹フィブロインのチロシン・トリプトファンの量などの変化を調べた。

本実験においては γ 線照射により、これらの繊維は全部損傷を受けたが、調べた上記の性質の中で、 γ 線照射の影響が顕著に現われた性質は次のとおりである。

1. 強力伸度は絹糸、ナイロン糸、アミラン糸はともに減少した。
2. 各繊維の溶液粘度はいずれも減少した。
3. 絹糸は軽微であるが赤褐色に着色した。

ナイロン糸およびアミラン糸は照射繊維を 107°C にて乾燥した場合淡黄色に変化し、これを80%の蟻酸に溶解すれば黄赤色になる。この溶液の吸収スペクトル曲線はhexamethylenediamineが空气中で潮解着色したものの蟻酸溶液のそれに似ていた。

4. 絹フィブロイン中のアミノ基は増加し、ナイロンのアミノ基は減少した。ナイロンのアミノ基は酸化してニトロ基になる。
5. 絹フィブロイン中のトリプトファンが増加した。その他の性質には明らかな差異は見られなかつた。

Table 7 Changes in tyrosine and tryptophan contents of silk fibroin caused by gamma irradiation.

Silk fibroin	Tyrosine	Tryptophan
Not irradiated	10.78%	0.31%
Irradiated	10.69	0.37

この実験を行うに当り、三島市国立遺伝学研究所、近藤宗平氏に γ 線の照射を依頼し、屈折率の測定は本学部講師石川博氏の労を煩わし、本学部教授興祐吉氏の御指導を仰いだ、ともに厚く謝意を表す。

文 献

- 1.) 成田耕造：日化誌, 75 (10), 1006 (1954)
- 2.) 増山元三：少数例の纏め方と実験計画の立て方, 河出書房, 21 (1949)
- 3.) S. MOORE, W. H. STEIN : J. B. C. 211, 907 (1954)
- 4.) FOLIN, O., CIOCALTEU V. : Ibid., 73, 627 (1927)
- 5.) 赤堀四郎・水島三一郎：蛋白質化学 1, 260 (1954)
- 6.) ROSA D. KIRBY, HENRY A. RUTHERFORD : Text. Res. J., 25 (6), 569 (1955)
- 7.) R. A. O'CONNELL, M. K. WALDEN : Ibid., 27 (7) 516 (1957)
- 8.) Mc GRATH, J., JOHNSON, R. H., : Wright Air Development Center, Technical Report 56 -15 (Feb. 1956)
- 9.) 厚木勝基・小西彦市：蚕糸品質向上理化学研究, 第3報, 273 (1951)
- 10.) ACHHAMMER, B. G., REINHART, F. W., KLINE G. M., : J. R., NAT. BUREAU S. 46, 391 (1951)
- 11.) FRED H. STEIGER : Text. Res. J., 27 (6), 459 (1957)

Summary

Effects of gamma ray irradiations on silk fibroin, nylon and amilan (polymeride of 6-aminocaproic acid) were investigated. The radiations used were gamma rays from cobalt-60 of 50 curies, the intensity of which was 250 K roentogens per day at the distance of 5~7cm from cobalt-60. These fibers were retained at the distance of 5~7 cm from cobalt-60 in the open air and were exposed to a total radiation

dosage of 4000K roentogens for 16 days. The gamma irradiation was done at National Institute of Genetics, Mishima, Japan.

The following qualities were investigated with these fibers of gamma ray irradiation : Tensile strength and elongation, viscosity of solutions of the fibers, melting points of nylon and amilan, refractive indices, swelling degrees, coloration of glossy silk, absorption spectrum of nylon dissolved in 80 per cent formic acid, amino nitrogen contents, tyrosine and tryptophan contents of silk fibroin.

In this study, the three fibers were all found to be damaged by the gamma ray irradiations. The obvious effects of gamma ray radiations on these qualities were as follows :

1. The three fibers decreased in tensile strength and elongation.
2. The solutions of these samples decreased in viscosity.
3. In the radiation of gamma rays, silk fibroin was colored slightly reddish brown.

Nylon and amilan were light yellow when dried up at 107°C and their solutions were light reddish yellow, when dissolved in 80 per cent formic acid. The absorption spectrum of this solution of nylon was similar to that of hexamethylenediamine colored in the air.

4. Amino nitrogen contents of silk fibroin increased, but those of nylon decreased. Amino groups of nylon changed into nitro groups by the oxidation.

5. Tryptophan contents of silk fibroin increased.

(Laboratory of Natural Textile chemistry, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University.)